

Japanese Patent Laid-open No. 2001-49119A

Publication date : February 20, 2001

Applicants : TORAY IND INC

Title : HEAT RESISTANT RESIN COMPOSITION

(54) [Title of the Invention] HEAT RESISTANT RESIN COMPOSITION

(57) [Abstract]

[Object] To obtain a heat resistant resin composition excellent in adhesiveness with a substrate.

[Solution] The heat resistant resin composition containing (a) a heat resistant resin and a precursor thereof, (b) a solvent, and (c) a silicone-diamine as essential components, wherein the content of the silicone-diamine is 1 to 10% by weight based on the heat resistant resin.

[0076] Synthesis Example 1

To a 4-neck flask (1 L), 4,4'-diaminodiphenyl ether (19.0 g, 0.095 mol) and 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane (1.2 g, 0.005 mol) were placed and dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (100 g) under dry nitrogen gas flow. To this, anhydrous pyromellitic acid (10.9 g, 0.05 mol) and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride (15.0 g, 0.047 mol) were added and reacted at room temperature for 6 hours to obtain polyamic acid. To this, N,N-dimethylaminoethyl methacrylamide (26 g, 0.18 mol), N-phenylglycine (2.5 g), ethylene glycol dimethacrylate (5 g), 3,3'-carbonylbis(7-diethylaminocoumarin) (0.2 g) and bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane (0.9 g, 3.6 mmol) were added to

obtain a varnish A of a photosensitive heat resistant resin precursor.

[0086] Synthesis Example 7

Under dry nitrogen air flow, BAHF (18.3 g, 0.05 mol) was dissolved in N,N-dimethyl acetamide (100 ml) and cooled to -5°C, and thereafter, glycidyl methyl ether (26.4 g, 0.3 mol) was added and a solution of anhydrous trimellitic chloride (21.1 g, 0.1 mol) dissolved in acetone (50 g) was added dropwise such that the temperature of the reaction solution did not exceed 0°C. After completion of the dropwise addition, the solution was increased in temperature to 10°C and continuously stirred for one hour and thereafter stirred at 20°C for one hour. After that, diaminodiphenyl ether (9.01 g, 0.04 mol) and 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane (2.5 g, 0.01 mol) were added and continuously stirred at 20°C for 6 hours. After completion of the stirring, the resultant solution was poured in water (10 L) to obtain a precipitate of poly(hydroxyamide amic acid). The precipitate was collected by filtration and thereafter dried by a vacuum dryer at 60°C for 20 hours. The dried poly(hydroxyamide amic acid) (polyimideoxazole precursor) (10 g as solid matter), 4NT-300 (2 g) as ortho-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (which is an ester obtained by reacting 1,2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonyl chloride (3 mol) with 2,3,4,4'-tetrahydroxybinzophenone) (1 mol) and manufactured by Toyo Gosei) and bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane (0.5 g, 2.0 mmol) were dissolved in GBL (20 g) to obtain a varnish E of a photosensitive heat resistant resin precursor.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-49119
(P2001-49119A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/544		C 0 8 K 5/544	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022	5 F 0 5 8
	7/037	7/037	
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-227814	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年8月11日 (1999.8.11)	(72) 発明者	奥田 良治 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	富川 真佐夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	藤田 陽二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物

(57) 【要約】

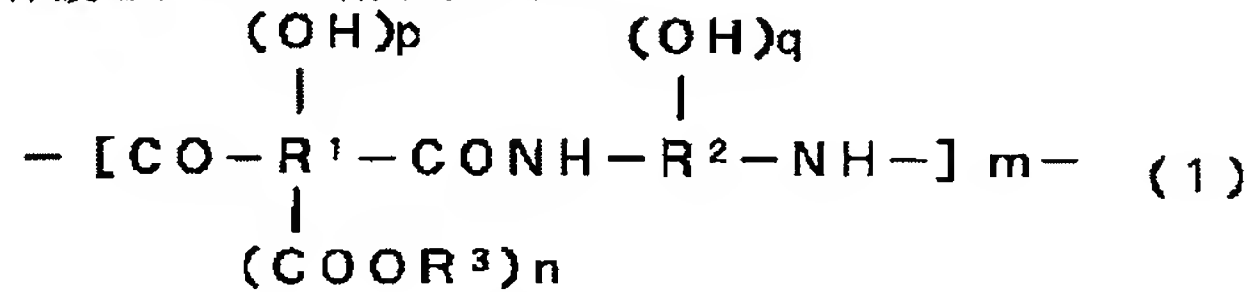
【課題】 基板との接着性に優れた耐熱性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 a) 耐熱性樹脂およびその前駆体、b) 溶媒、c) シリコーンジアミンを必須成分とし、シリコーンジアミンの含有量が耐熱性樹脂に対して1～10重量%であることを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 耐熱性樹脂およびその前駆体、 b) 溶媒、 c) シリコーンジアミンを必須成分とし、シリコーンジアミンの含有量が耐熱性樹脂に対して 1～10 重量%であることを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記シリコーンジアミンのアミノ基の一部または全部が、保護基により保護されている請求項 1 記*



(R^1 は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 8 価の有機基、 R^2 は、少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 6 価の有機基、 R^3 は水素、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたは炭素数 1 から 20 までの有機基を示す。 m は 3 から 100000 までの整数、 n は 0 から 2 までの整数を示し、 n が 2 の場合の R^3 は同じでも異なってもよい。 p 、 q は 0 から 4 までの整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体分野において層間絶縁膜、表面保護層などに用いられる耐熱性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 耐熱性樹脂は半導体分野において、層間絶縁膜、表面保護膜（バッファコート膜、アルファ線遮蔽膜）などの形成、また回路基板などに利用されている。半導体や回路基板は高温高湿下でも高い信頼性を必要とし、耐熱性樹脂の基板との接着性も信頼性にとって重要な因子の一つである。

【0003】 接着性を維持、向上した耐熱性樹脂はさまざまなものが知られている。具体的には、(1) 耐熱性樹脂自体の接着性を改良したもの、(2) 耐接着改良剤を添加したもの、(3) 表面処理を施す、などである。

【0004】 例えばポリイミドの場合、ポリイミド自体の接着性を改良するために、ポリイミドの主鎖にシロキサン結合を導入することが広く行われている。シロキサン結合を導入する方法としては、ジアミノシリコーンを用いる方（特開平 8-41199 号公報）と、シロキサン化合物の酸二無水物誘導体を用いる方法（特開昭 64-85220 号公報）が挙げられる。また大阪府立産業技術総合試験所の浅尾等は、エーテル結合を有するジアミンと 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から接着性に優れたポリイミドを開発している。さらに特開平 8-41200 号公報にはポリイミド主鎖にシリコーンの末端が付加したポリイミドシリコーンが記載されている。従来のポリイミド主鎖にシロキサン結合を導入したものは、導入していないものに比

* 載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項 3】 上記耐熱性樹脂およびその前駆体が一般式 (1) で表される構造単位を主成分とするポリマーであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の耐熱性樹脂組成物。

【化 1】

べて耐熱性や耐溶剤性がやや低下する傾向があったが、このポリイミドシリコーンではこのような低下がなく、接着性、耐熱性、耐溶剤性に優れたものである。

【0005】 また、シラン系カップリング剤を添加したものや、アルミニウムキレート化合物で表面処理する方法も知られている。

【0006】 その他、例えば、ポリイミド表面にサンドブラスト処理、プラズマ処理、アルカリ処理、酸処理などを施して、銅やクロムなどの金属との接着性を高める方法も数多く報告されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 耐熱性樹脂自身の接着性を改良したものは、ポリイミドのように接着性を向上させる成分であるジアミノシリコーンを共重合させることによって得られ、基板との接着性は飛躍的に向上する。しかし、ジアミノシリコーンを共重合させる方法は耐熱性樹脂の種類によっては困難であり、この方法により接着性を改良できる耐熱性樹脂は限られる。

【0008】 接着改良剤を添加する方法は、原理的にあらゆる耐熱性樹脂に簡単に適用できる利点がある。しかし、シラン系カップリング剤を添加したものは、ジアミノシリコーンを共重合させたものに比べて接着性が小さく、ポリマーの保存安定性も劣る。

【0009】 表面処理を施す方法は、耐熱性樹脂の物性に対する影響が小さく接着改良効果が大きい場合もあるが、一般に工程が複雑で、簡単に行うのは難しいという問題がある。

【0010】 本発明はかかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたもので、本発明の目的は、樹脂の物性や保存安定性に影響を与えることなく、簡便に接着性を改良した耐熱性樹脂を与えることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、a) 耐熱性樹脂およびその前駆体、 b) 溶媒、 c) シリコーンジアミンを必須成分とし、シリコーンジアミンの含有量が耐熱性樹脂に対して 1～10 重量%であることを特徴とする耐熱性樹脂組成物である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における耐熱性とは、300℃以上の高温で連続して使用に耐えることを表している。

【0013】本発明の耐熱性樹脂組成物としては、ポリイミドおよびその前駆体であるポリアミド酸、ポリベンゾオキサゾールおよびその前駆体であるポリヒドロキシアミド、ポリベンゾチアゾールおよびその前駆体であるポリチオヒドロキシアミド、ポリベンゾイミダゾールおよびその前駆体であるポリアミノアミドイミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは上記に挙げた一般式(1)で表されるポリマーが用いられる。

【0014】本発明に用いられる溶媒とは、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性の非プロトン性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などの溶剤を単独、または混合して使用することができる。

【0015】本発明におけるシリコーンジアミンは、耐熱性樹脂の重合反応が終了していれば、いつ添加しても構わない。すなわち、重合反応によって得られたポリマー溶液をそのまま用いる場合は、ポリマー溶液(耐熱性樹脂)にシリコーンジアミン、必要に応じて感光剤、増感剤、光酸発生剤、溶解調整剤、界面活性剤などを順不同に添加してもよいし、一部または全部を同時に添加してもよい。ポリマー溶液に溶解しにくい時は、適当な溶媒に溶解させてからポリマー溶液に添加してもよい。また、重合後に沈殿精製などによってポリマーを一旦析出させる場合は、溶媒、ポリマー、シリコーンジアミン、必要に応じて感光剤、増感剤、光酸発生剤、溶解調整剤、界面活性剤などを順不同で添加してもよいし、一部または全部を同時に添加してもよい。例えば、耐熱性樹脂を溶媒に溶解させ、シリコーンジアミンを添加、溶解させた後、必要に応じて感光剤、増感剤、光酸発生剤、溶解調整剤、界面活性剤などを添加してもよいし、また耐熱性樹脂と感光剤、増感剤、光酸発生剤、溶解調整剤、界面活性剤などを溶媒に溶解させた後、シリコーンジアミンを添加、溶解させてもよい。また耐熱性樹脂(ポリマー溶液)の骨格にケイ素原子を含んでいても、含んでいなくてもそのいずれでも構わないが、本発明では合成が終了した耐熱性樹脂にシリコーンジアミンを含有させることが肝要である。

【0016】本発明で用いられるシリコーンジアミンとは、シロキサン構造を有するジアミン化合物を表す。例えば、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロ

キサン、ビス(3-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(3-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、ビス(3-アミノブチル)テトラフェニルジシロキサン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノフェニル)テトラフェニルジシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンが用いられる。

10 【0017】本発明ではシリコーンジアミンはポリマーに対して1~10重量%の範囲で添加するのが好ましい。より好ましくは、1~5重量%である。1重量%より少ないと接着性向上の効果が十分に得られず、10重量%よりも多いとポリマーの保存安定性が悪くなる。これらのシリコーンジアミンは、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

20 【0018】また、本発明で使用するシリコーンジアミンは、保護基によってアミノ基を保護することによって用いることが好ましい。保護される範囲はアミノ基の一部、もしくは全部のいずれであっても構わない。保護基としては、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、フタロイル基、ベンジル基、トシル基、アミド基、イミド基などが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、アセチル基、トシル基、アミド基が用いられる。

30 【0019】本発明で用いられる保護基は公知の方法によって導入される。すなわち、アセチル基は酢酸エチルなどの溶媒中でN-アセチルイミダゾールと反応させることで、ホルミル基はギ酸と無水酢酸とで低温下処理することで、ベンゾイル基はピリジン中塩化ベンゾイルあるいは無水安息香酸と処理することで、トリフルオロアセチル基はピリジンあるいはトリエチルアミン存在下で無水トリフルオロ酢酸と反応させることで、ベンジルオキシカルボニルは塩基(例えば、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミンなど)存在下でベンジルオキシカルボニルクロリドと処理することで、メトキシカルボニル基は塩基(例えば、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミンなど)存在下メトキシカルボニルクロリドと処理することで、t-ブトキシカルボニル基は低温下t-ブトキシカルボニルクロリドと反応させることで、フタロイル基は炭酸ナトリウム存在下N-カルベトキシフタルイミドと処理することで、トシル基はピリジン中塩化トシルと反応させることで、シリコーンジアミンに導入することができる。

50 【0020】さらに基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などをシリコーンジアミンと併用することもできる。これら接着助剤はシリコーンジアミンと同様に添加する。メチルメタクリ

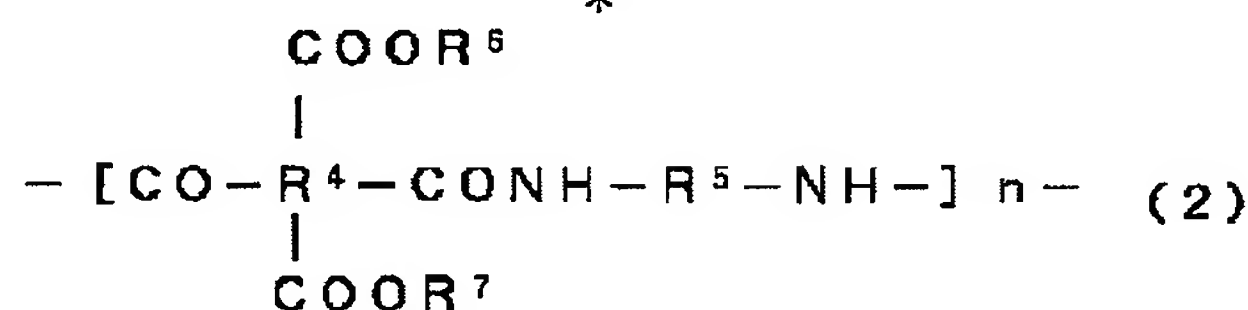
ロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をポリマーに対して0.5から10重量部添加することが好ましい。

【0021】基板を処理することによって、さらに接着性を向上できることがある。上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量部溶解させた溶液をスピンコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させる。

【0022】本発明における基板の材質は、例えば、金属、ガラス、半導体、金属酸化絶縁膜、窒化ケイ素などが挙げられる。好ましくは、シリコンウエハが用いられるまた、必要に応じて本発明組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合してもよい。また、二酸化ケイ素、二酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0023】本発明において、一般式(1)で表されるポリマーは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。一般式(1)中、 R^1 を構成する残基は酸の構造成分を表しており、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から8価の有機基である。本発明におけるポリマーの耐熱性の点から、 R^1 は芳香環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6~30の2価から8価の有機基が好ましい。

【0024】一般式(1)中、 R^2 を構成する残基はジアミンの構造成分を表しており、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基である。本発明におけるポリマーの耐熱性の点から、 R^2 は芳香環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6~30の2価から6価の有機基が好ましい。



【0031】(R^4 は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の有機基、 R^5 は少なくとも2個以上の炭素

*【0025】一般式(1)の R^3 は水素、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたは炭素数1から20までの有機基を示す。このときnが2の場合、 R^3 は各々同じでも異なってもよい。

【0026】本発明の耐熱性樹脂組成物は、一般式(1)で表される構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であってもよい。その際、一般式(1)で表される構造単位を90モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は、最終加熱処理によって得られるポリマーの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0027】一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーは公知の方法によって合成される。すなわち、 R^3 が水素である場合は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを選択的に組み合わせ、これらをN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミドなどを主成分とする極性溶媒や、γ-ブチロラクトンを主成分とする溶媒中で反応させるなど、公知の方法によって合成される。

【0028】 R^3 がアルキル基である場合は、テトラカルボン酸二無水物とアルコール化合物を反応させた後、塩化チオニル等を用いて酸塩化物を合成した後に適当なジアミンと選択的に組み合わせるか、またはジシクロヘキシルカルボジイミド等の適当な脱水剤を用いてジアミンと選択的に組み合わせ、これらをN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド等を主成分とする極性溶媒や、γ-ブチロラクトンを主成分とする溶媒中で反応させるなど、公知の方法によって合成される。

【0029】また本発明の効果は、一般式(1)に該当するポリマーであればいずれでも得られるが、なかでも下記に示すようなポリマーが好ましい。とくに、感光剤、増感剤、光酸発生剤、溶解調整剤、界面活性剤などを添加することによって、あるいは熱処理温度が最適温度からはずれているなど、基板との密着性が低下するような場合に好ましく用いられる。

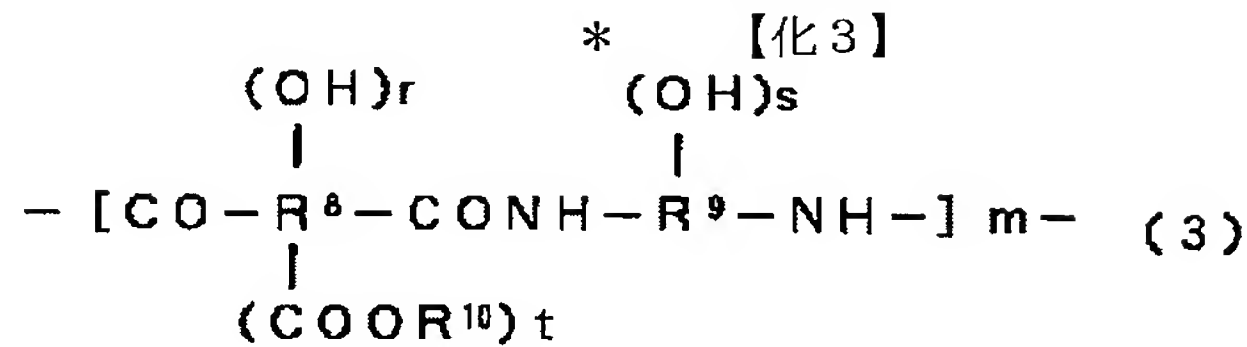
【0030】

【化2】

原子を有する2価の有機基、 R^6 および R^7 は水素、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、または、炭素数

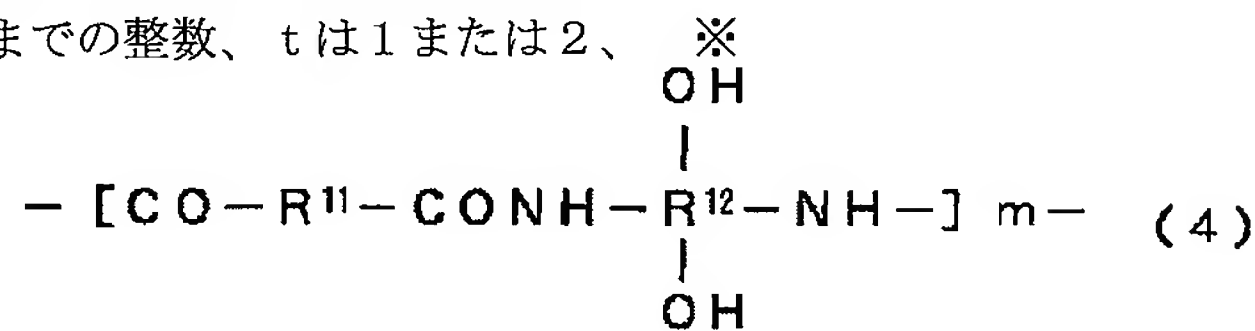
*

1～30の有機基を表す。 R^6 、 R^7 は同じでも異なっても良い。) * 【0032】



【0033】(R^8 は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価から8価の有機基、 R^9 は、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、 R^{10} は水素、または炭素数1から10までの有機基を示す。 m は3から100000までの整数、 t は1または2、

※ r 、 s は0から4までの整数、かつ $r+s>0$ である。) 【0034】



【0035】(R^{11} は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基、 R^{12} は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の有機基を示す。 m は3から100000までの整数。)

上記一般式(2)において、 R^4 は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の有機基を示す。本発明におけるポリマーの耐熱性から、 R^4 は芳香族または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6～30の4価の有機基が好ましい。 R^4 の好ましい具体例としては、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルヘキサフルオロプロパンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの残基が挙げられるが、これらに限定されない。また、 R^7 はこれらのうち1種から構成されていても良いし、2種以上から構成される共重合体であっても構わない。

【0036】一般式(2)において、 R^5 は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基である。本発明におけるポリマーの耐熱性から、 R^5 は芳香族または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6～30の2価の有機基が好ましい。 R^5 の好ましい具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、メチルパラフェニレンジアミン、メチルメタフェニレンジアミン、ジメチルパラフェニレンジアミン、ジメチルメタフェニレンジアミン、トリメチルパラフェニレンジアミン、トリメチルメタフェニレンジアミン、テトラメチルパラフェニレンジアミン、テトラメチルメタフェニレンジアミン、トリフルオロメチルパラフェニレンジアミン、トリフルオロメチルメタフェニレンジアミン、ビス(トリフルオロ)メチルパラフェニレンジアミン、ビス

(トリフルオロ)メチルメタフェニレンジアミン、メトキシパラフェニレンジアミン、メトキシメタフェニレンジアミン、トリフルオロメトキシパラフェニレンジアミン、トリフルオロメトキシメタフェニレンジアミン、フルオロパラフェニレンジアミン、フルオロメタフェニレンジアミン、クロロパラフェニレンジアミン、クロロメタフェニレンジアミン、ブromoパラフェニレンジアミン、ブromoメタフェニレンジアミン、カルボキシパラフェニレンジアミン、カルボキシメタフェニレンジアミン、メトキシカルボニルパラフェニレンジアミン、メトキシカルボニルメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ビス(アミノメチルフェニル)メタン、ビス(アミノトリフルオロメチルフェニル)メタン、ビス(アミノエチルフェニル)メタン、ビス(アミノクロロフェニル)メタン、ビス(アミノジメチルフェニル)メタン、ビス(アミノジエチルフェニル)メタン、ジアミノジフェニルプロパン、ビス(アミノメチルフェニル)プロパン、ビス(アミノトリフルオロメチルフェニル)プロパン、ビス(アミノエチルフェニル)プロパン、ビス(アミノクロロフェニル)プロパン、ビス(アミノジメチルフェニル)プロパン、ビス(アミノジエチルフェニル)プロパン、ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノトリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノエチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノクロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノジエチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(アミノメチルフェニル)スルホン、ビス(アミノエチルフェニル)スルホン、ビス(アミノトリフルオロメチルフェニル)スルホン、ビス(アミノジメチルフェニル)スルホン、ビス(アミノジ

エチルフェニル) スルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ビス (アミノメチルフェニル) エーテル、ビス (アミノトリフルオロメチルフェニル) エーテル、ビス (アミノエチルフェニル) エーテル、ビス (アミノジメチルフェニル) エーテル、ビス (アミノジエチルフェニル) エーテル、ジメチルベンジジン、ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、ジクロロベンジジン、ビス (アミノフェノキシ) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシフェニル) プロパン、ビス (アミノフェノキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (アミノフェノキシフェニル) エーテル、ビス (アミノフェノキシフェニル) メタン、ビス (アミノフェノキシフェニル) スルホンなどの化合物の残基及びその水添加化合物の残基などが挙げられるが、これらに限定されない。また、 R^5 はこれらのうち1種から構成されていても良いし、2種以上から構成される共重合体であっても構わない。

【0037】上記一般式(2)において、 R^6 および R^7 は水素、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、または、炭素数1~30の有機基を表す。炭素数1~30の有機基としては脂肪族有機基が好ましく、含有される有機基としては、炭化水素基、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基、ウレタン基、ウレア基、アミド基などが挙げられるがこれらに限定されない。好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、メタクリル酸エチル基、アクリル酸エチル基、メタクリル酸プロピル基、アクリル酸プロピル基、エチルメタクリルアミド基、プロピルメタクリルアミド基、エチルアクリルアミド基、プロピルアクリルアミド基などが挙げられるがこれらに限定されない。また、脱離が容易でポリイミドへの転化が速やかである点で、 R^6 および R^7 は水素、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンであることがより好ましく、水素が最も好ましい。

【0038】上記 R^6 および R^7 は単独種であってもよいし、2種以上の混合であってもよい。さらに R^6 および R^7 は同じであっても、異なってもよい。

【0039】一般式(2)で表される構造単位を主成分とするポリマーに感光性を付与するために、 R^6 および R^7 成分にメタクリル酸エチル基、アクリル酸エチル基、メタクリル酸プロピル基、アクリル酸プロピル基、エチルメタクリルアミド基、プロピルメタクリルアミド基、エチルアクリルアミド基、プロピルアクリルアミド基などを用いる、および/または、新たにエチレン性不飽和二重結合及びアミノ基を含む一般式(5)で表される化合物を含有することも可能である。

【0040】

【化5】



【0041】(R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は炭素数1~30の有機基を示し、うち、少なくとも1つはエチレン性不飽和二重結合を含む。)

上記一般式(5)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は炭素数1~30の有機基を表す。有機基としては脂肪族有機基が好ましく、含有される有機基としては、炭化水素基、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基、ウレタン基、ウレア基、アミド基などが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、感光性能向上のため、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} のうち少なくとも1つはエチレン性不飽和二重結合を含んでいることが好ましい。

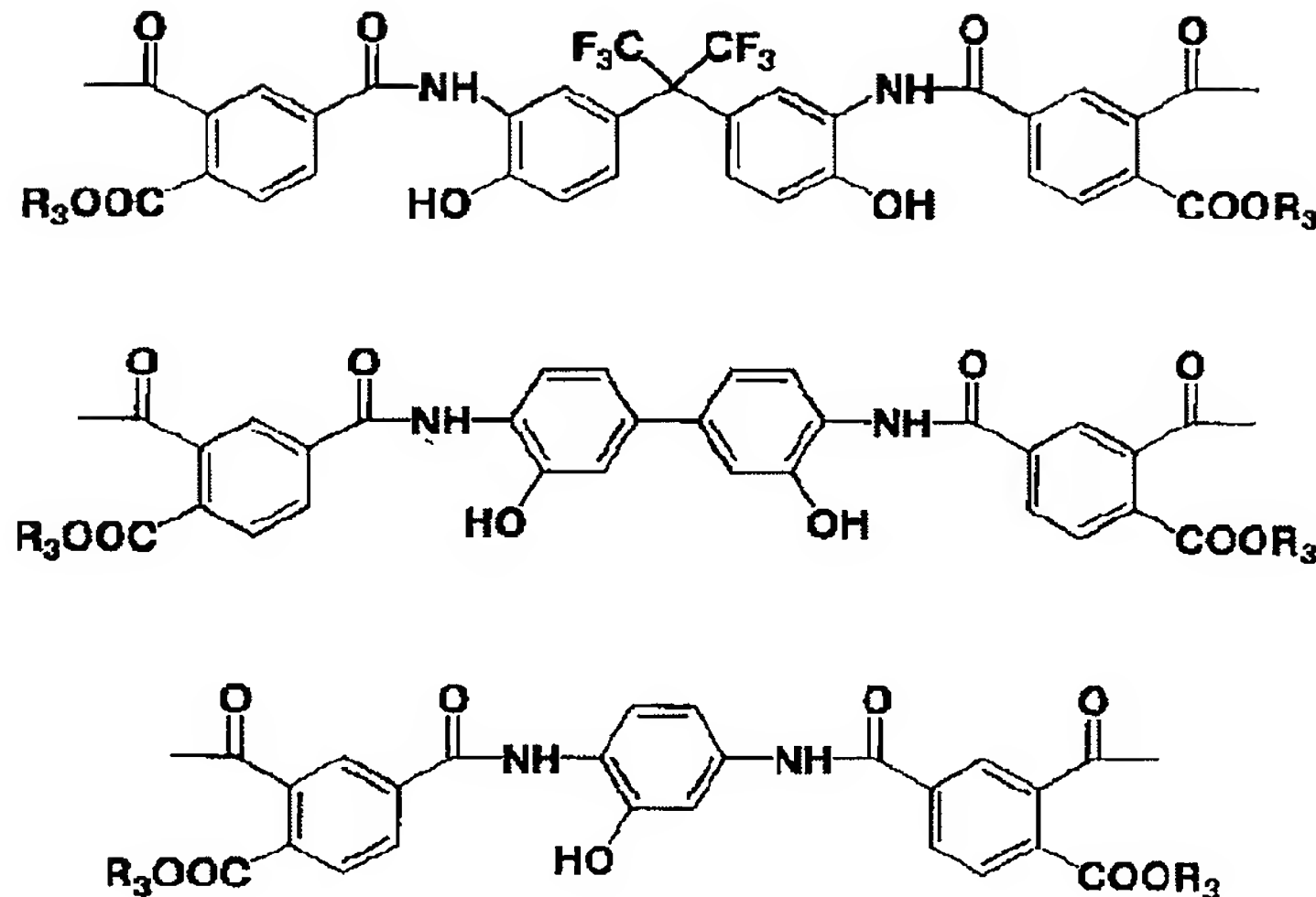
【0042】一般式(5)の好ましい具体例として、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミドなどが挙げられるがこれらに限定されない。また、一般式(5)で表される化合物は単独種であってもよいし、2種以上の混合であってもよい。

【0043】一般式(3)で表される構造単位を主成分とするポリマーは、水酸基を有していても有していなくても良いが、水酸基を有していることが好ましい。水酸基を有する場合、水酸基の存在のために、アルカリ水溶液に対する溶解性が水酸基を有さないポリアミド酸よりも良好になる。特に、水酸基の中でもフェノール性の水酸基がアルカリ水溶液に対する溶解性の観点より好ましい。

【0044】一般式(3)中、 R^8 を構成する残基は酸の構造成分を表しており、この酸成分は芳香族環を含有し、かつ、水酸基を1個から4個有した、炭素数2~60の3価から8価の有機基が好ましい。 R^8 が水酸基を含まない場合、 R^9 成分が水酸基を1個から4個含むことが望ましい。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このような例として、下記に示すような構造のものがあげられるが、本発明はこれに限定されない。

【0045】

【化6】



【0046】また、 R^9 を含む残基として、水酸基を有していないテトラカルボン酸、トリカルボン酸、ジカルボン酸を使用することもできる。これらの例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、トリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレントリカルボン酸などの芳香族トリカルボン酸などを挙げることができる。

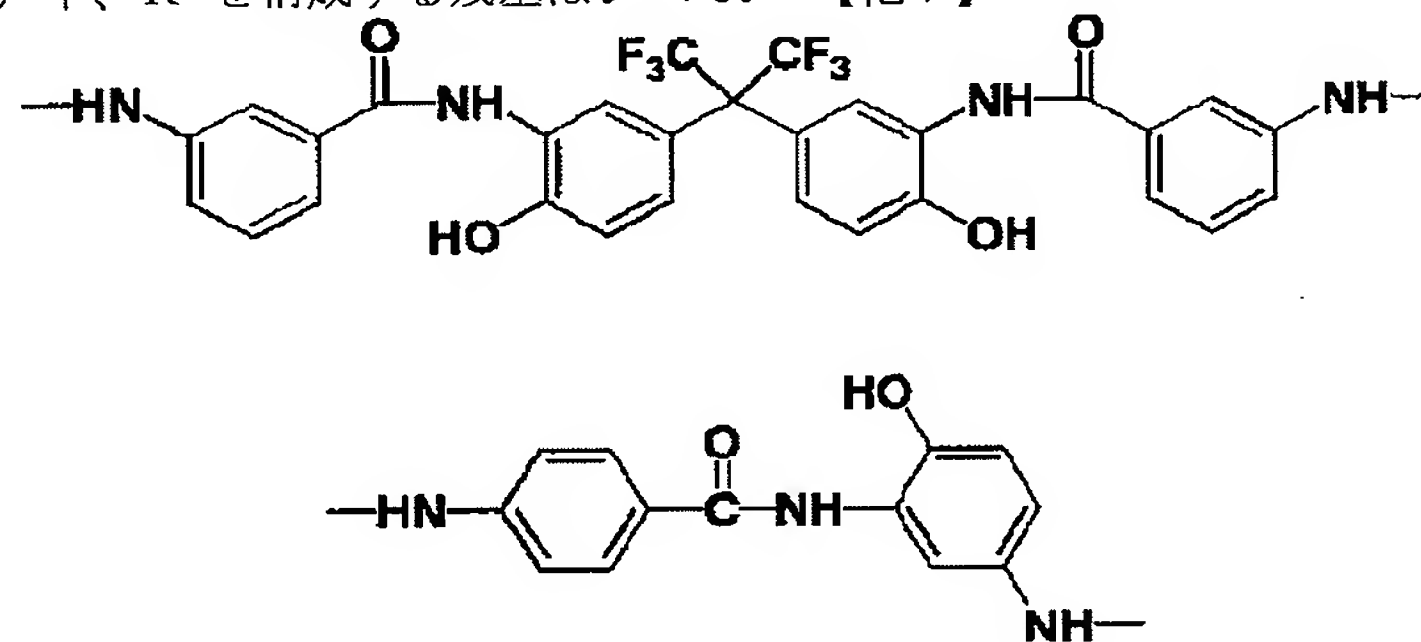
【0047】一般式(3)中、 R^9 を構成する残基はジ

*アミンの構成成分を表している。この中で、 R^9 の好ましい例としては、得られるポリマーの耐熱性より芳香族を有し、かつ、水酸基を1個から4個有するものが好ましい。 R^9 が水酸基を含まない場合、 R^9 成分が水酸基を1個から4個含むことが望ましい。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。

【0048】具体的な例としてはビス(アミノヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシジアミノピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンゼンなどの化合物や下記に示すような構造のものがあげられる。

【0049】

【化7】



【0050】また、一般式(3)の R^9 を含む残基として水酸基を含まないジアミンを使用することもできる。このような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物など、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルア

ミンなどが挙げられる。これらのジアミン化合物は、単独又は2種以上を組み合わせ使用される。これらは、ジアミン成分の40モル%以下の使用が好ましい。40モル%以上共重合すると得られるポリマーの耐熱性が低下する。

【0051】一般式(3)の R^{10} は水素、あるいは炭素数1~10の有機基を表している。 R^{10} の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。得られる感光性樹脂溶液の安定性から R^{10} は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液に対する溶解性からみると水素が好

ましい。つまり、 R^{10} はすべて水素であることやすべて有機基であることは好ましくない。この R^{10} の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有した感光性樹脂組成物を得ることができる。 m は 3 から 10000 までの整数であり、 t は 1 または 2、 r 、 s は 0 から 4 までの整数であり、かつ $r + s > 0$ である。 r が 5 以上になると、得られる耐熱性樹脂被膜の特性が低下する。

【0052】また、カルボキシル基の一部をイミド化することによって、残存カルボキシル基の量を調節することも可能である。イミド化の方法としては、イミド化できれば公知の方法を用いても構わない。このときのイミド化の割合は 1% 以上 50% 以下が好ましい。イミド化率が 50% を超えると露光に使用する化学線に対するポリマーの吸収が大きくなり、感度が低下する。

【0053】一般式 (3) で表されるポリマーは露光する化学線に対してできるだけ透明であることが望ましい。そのため、365 nm におけるポリマーの吸光度は $1 \mu m$ あたり 0.1 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.08 以下である。0.1 を超えると 365 nm の化学線での露光に対する感度が低下する。

【0054】本発明の耐熱性樹脂組成物は、一般式 (3) で表される構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であってもよい。その際、一般式 (3) で表される構造単位を 90 モル% 以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は、最終加熱処理膜によって得られるポリマーの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0055】一般式 (4) において、 R^{11} は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価の有機基を示す。本発明におけるポリマーの耐熱性から、 R^{11} は芳香族または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数 6 ~ 30 の 2 価の有機基であることが好ましい。 R^{11} の好ましい具体例としては、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、イソフタル酸、ベンゾフェノン-3, 3'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-3, 4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸などの残基が挙げられるが、これらに限定されない。また、 R^{11} はこれらのうち 1 種から構成されていても良いし、2 種以上から構成される共重合体であっても構わない。

【0056】一般式 (4) において、 R^{12} は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 4 価の有機基を示す。本発明におけるポリマーの耐熱性から、 R^{12} は芳香族または

芳香族複素環を含有し、かつ炭素数 6 ~ 30 の 4 価の有機基であることが好ましい。 R^{12} の好ましい具体例としては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどの残基が挙げられるが、これらに限定されない。また、 R^{12} はこれらのうち 1 種から構成されていても良いし、2 種以上から構成される共重合体であっても構わない。

【0057】一般式 (4) で表されるポリベンゾオキサゾール前駆体は公知の方法によって合成される。すなわち、ジヒドロキシジアミンとハロゲン化ジカルボン酸との縮合、あるいはジヒドロキシジアミンとジカルボン酸をジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤の存在下での縮合などの方法によって得ることができる。

【0058】一般式 (1) で表される構造単位を主成分とするポリマーは、光酸発生剤を添加することで感光性を付与することができる。とくに、一般式 (3)、一般式 (4) で表される構造単位を主成分とするポリマーにおいて好ましく用いられる。本発明で用いる光酸発生剤としては、ジアゾニウム塩、ジアゾキノンスルホン酸アミド、ジアゾキノンスルホン酸エステル、ジアゾキノンスルホン酸塩、ニトロベンジルエステル、オニウム塩、ハロゲン化物、ハロゲン化イソシアネート、ハロゲン化トリアジン、ビスアリールスルホニルジアゾメタン、ジスルホン等の光照射により分解し酸を発生する化合物があげられる。特に α -キノンジアジド化合物は未露光部の水溶性を抑制する効果を有するために望ましい。このような化合物としては、1, 2-ベンゾキノン-2-アジド-4-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド、1, 2-ナフトキノン-2-アジド-5-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド、1, 2-ナフトキノン-2-アジド-4-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド等がある。これらは、例えば、1, 2-ベンゾキノン-2-アジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノン-2-アジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノン-2-アジド-4-スルホニルクロリド等の α -キノンジアジドスルホニルクロリド類とポリヒドロキシ化合物又はポリアミノ化合物を脱塩酸触媒の存在下で縮合反応することによって得ることができる。

【0059】ポリヒドロキシ化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノール A、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1- [1-

(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル等が挙げられる。

【0060】ポリアミノ化合物としては、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド等が挙げられる。

【0061】また、ポリヒドロキシポリアミノ化合物としては、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン等が挙げられる。

【0062】 α -キノンジアジド化合物は、一般式(1)で表されるポリマー100重量部に対して好ましくは5から100重量部、より好ましくは5から40重量部の範囲で配合される。配合量が5重量部未満では十分な感度が得られず、また、100重量部を超えると樹脂組成物の耐熱性が低下する可能性がある。

【0063】本発明で用いる α -キノンジアジド化合物は、一般式(1)で表されるポリマーに添加したときに、400nmにおける吸光度が膜厚1 μ mあたり0.25~0.35であることが好ましい。この値が0.25よりも小さいと、感度が低下してしまう。0.35よりも大きいと、パターン底部に露光する化学線が十分に届かず、パターン端に溶け残りが生じる。また、 α -キノンジアジド化合物を過剰に加えると膜の機械特性が低下する。したがって、 α -キノンジアジド化合物の添加量は必要最小限であることが好ましい。

【0064】さらに、一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)で表される構造単位を主成分とするポリマーは、光開始剤または光増感剤、さらには光開始剤と光増感剤を併用することも可能である。

【0065】本発明に適した光開始剤としては、N-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルグリシンなどの芳香族アミン類、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン類、3-フェニル-5-イソオキサゾロンに代表される環状オキシム化合物、1-フェニルプロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル) オキシムに代表される鎖状オキシム化合物、ベンゾフェノン、 α -ベンゾイル安息香酸メチル、ジベンジルケトン、フルオレノンなどのベンゾフェノン誘導体、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されない。

【0066】本発明に適した増感剤としては、アジドアントラキノン、アジドベンザルアセトフェノンなどの芳香族モノアジド、7-ジエチルアミノベンゾイルクマリン、3, 3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリ

ン) などのアミノクマリン類、ベンズアントロン、フェナントレンキノンなどの芳香族ケトン類など、一般に光硬化性樹脂に使用されるようなもの、その他電子写真感光体の電荷移動剤として使用されるものであれば好ましく使用できることもある。

【0067】光開始剤や増感剤は本発明におけるポリマーに対して0.01~30重量%、さらに好ましくは0.1~20重量%添加するのが好ましい。この範囲を外れると感光性が低下したり、ポリマーの機械特性が低下したりするので注意を要する。これらの光開始剤や増感剤は、単独で、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0068】本発明組成物の感光性を上げるために、適宜、光反応性モノマーを用いることもできる。光反応性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートトリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、メチレンビスメタクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドなどが挙げられるが、これらに限定されない。光反応性モノマーはポリマーに対して1~30重量%の範囲で添加するのが好ましい。この範囲を外れると感光性が低下したり、ポリマーの機械特性が低下したりするので注意を要する。これらの光反応性モノマーは、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0069】本発明における耐熱性樹脂組成物の接着性を評価する方法について述べる。本発明における耐熱性樹脂前駆体を基板に塗布する。塗布方法としては、スピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また塗布膜厚は、塗布方法、組成物の固形分濃度、粘度によって調整することができるが、通常乾燥後の膜厚が0.1~150 μ mになるように塗布される。より好ましくは、1~20 μ mである。

【0070】続いて、耐熱性樹脂前駆体を塗布した基板を乾燥して、耐熱性樹脂前駆体皮膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50℃~180℃の範囲で行うのが好ましく、60℃~150℃の範囲で行うのがより好ましい。乾燥時間は1分~数時間行うのが好ましい。

【0071】つぎに、200℃から500℃の温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換する。この加熱処理は温度を選択して段階的に昇温するか、ある温度範囲を選択して連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130℃、200℃、350℃で各30分づつ熱処理する。あるいは室温より400℃まで2時間かけて直線的に昇温する方法が挙げられる。

【0072】得られた耐熱性樹脂皮膜の基板に対する接

着性は、JIS-K-5400の基盤目テープ法に準じて評価される。すなわち、耐熱性樹脂皮膜を貫通して基板に達する切り傷を基盤目状に付け、この基盤目の上に粘着テープをはり、はがした後の塗膜の付着状態を目視によって観察する。この際、並行して耐熱性樹脂皮膜を120℃、100%RH、2気圧の条件下に暴露して、暴露時間と接着性の関係を求める。この処理をする前、50時間処理後、200時間処理後、400時間処理後の4回を、同一サンプルについて接着性試験を行う。試験結果は、剥離せずに基板に接着している割合を10段階で記す。

【0073】本発明による耐熱性樹脂組成物により形成した耐熱性樹脂皮膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途に用いられる。

【0074】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明するために、実施例で説明する。

＜接着性の評価方法＞JIS-K-5400の基盤目テープ法に準ずる。熱処理後の耐熱性樹脂皮膜に、カッターナイフを用いて1mmのすきま間隔で100個のます目の基盤目状切り傷を付ける。切り傷は、皮膜を貫通して基板に届くようにする。基盤目の上に接着部分の長さが約50mmになるように、幅18mmのセロハン粘着テープ（JIS-Z-1522）をはり付け、消しゴムでこすって皮膜にテープを完全に付着させる。テープを付着させてから1～2分後に、テープの一方の端を持って、皮膜に対して垂直になるように瞬間的に引き剥がす。評価は、剥離せずに基板に接着している割合を表す。つまり、全く剥離していないときは「10」、すべて剥離した場合は「0」となる。

【0075】上記接着試験をプレッシャークッカー（PCT）試験機（平山工業（株）社製）で、120℃、100%RH、2気圧の条件下に暴露して、暴露時間と接着性の関係を求める。

【0076】合成例1

乾燥窒素気流下、11の4つ口フラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル19.0g（0.095mol）と1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン1.2g（0.005mol）をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）100gに入れ溶解させた。ここに、無水ピロメリット酸10.9g（0.05mol）と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15.0g（0.047mol）を加え、室温で6時間反応を行いポリアミド酸を得た。ここに、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド26g（0.18mol）、N-フェニルグリシン2.5g、エチレングリコールジメタクリレート5g、3,3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）0.2g、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチ

ルジシロキサン0.9g（3.6mmol）を加え、感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスAを得た。

【0077】合成例2

乾燥窒素気流下、500mlの4つ口フラスコに無水ピロメリット酸10.9g（0.05mol）をγ-ブチロラクトン（GBL）100gに分散させた。ここに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13g（0.1mol）、ピリジン7gを加えて50℃で2時間反応を行った。この溶液を氷冷し、ジシクロヘキシルカルボジイミド21g（0.1mol）をγ-ブチロラクトン25gに溶解した溶液を15分かけて滴下した。さらに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル10g（0.05mol）をγ-ブチロラクトン25gに分散させた溶液を10分かけて滴下した。この溶液を氷冷下、3時間反応させ、ついで50℃で1時間反応させた。反応終了後、析出した尿素化合物をろ過で除いた。ろ液を3lの水に投入してポリアミド酸エステルの沈殿を生成した。この沈殿を集めて、水とメタノールで洗浄の後に真空乾燥機で50℃、24時間乾燥した。このポリアミド酸エステルの粉体15gとメルカプトベンズイミダゾール0.75g、トリメチロールプロパントリアクリレート1g、エチレングリコールジメタクリレート2g、p-tert-ブチルカテコール0.5g、ミヒラーケトン0.5g、3-メタクリロキシプロピルジメトキシシラン0.5g、1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-（o-ベンゾイル）オキシム0.5g、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン1.4g（5.6mmol）を加えた感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスBを得た。

【0078】合成例3

乾燥窒素気流下、11の4つ口フラスコに3,5-ジアミノ安息香酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレートエステル（川崎化研製 BEM-S）25.5g（0.095mol）と1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン1.2g（0.005mol）をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）100gに入れ溶解させた。ここに、無水ピロメリット酸21.6g（0.099mol）を加え、室温で6時間反応を行いポリアミド酸を得た。ここに、N-フェニルジエタノールアミン1.25g、N-フェニルグリシン1.25g、エチレングリコールジメタクリレート10g、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン1.1g（5.4mmol）を加え感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスCを得た。

【0079】合成例4

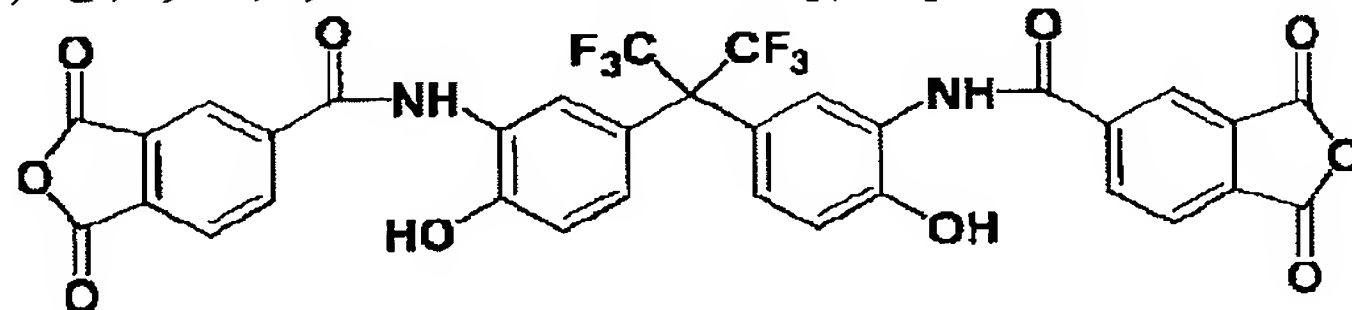
合成例1の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルのかわりに2,2-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン30.4g（0.095mol）を用い、NMP150gを用いて溶解させた。上記以外は合成例1と同様に作製した。ここに、3,3',4,4'-ビフェニルテト

ラカルボン酸二無水物29.4g (0.1mol)を加え、室温で6時間反応を行い、ポリイミド前駆体を得た。この溶液にニフェジピン30g、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.3g (5.2mmol)、NMP50gをともに加え、室温で2時間攪拌し、感光性耐熱性樹脂前駆体ワニスDを得た。

【0080】合成例5 ヒドロキシル基含有酸無水物の合成

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAHF) 10

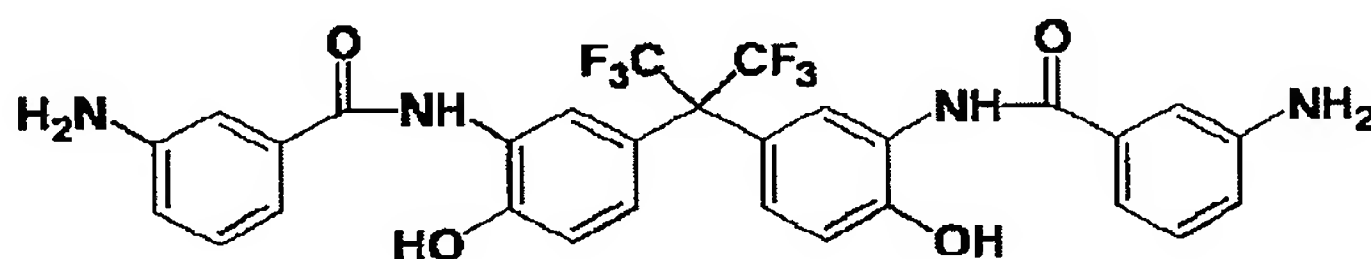
18.3g (0.05mol)とアリルグリシジルエーテ*



【0083】合成例6 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物の合成

BAHF18.3g (0.05mol)をアセトン100ml、プロピレンオキシド17.4g (0.3mol)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド20.4g (0.11mol)をアセトン100mlに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させ、その後室温に戻した。溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた固体をテトラヒドロフランとエタノールの溶液で再結晶した。

※



【0086】合成例7

乾燥窒素気流下、BAHF18.3g (0.05mol)をN,N-ジメチルアセトアミド100ml中に溶解させ、-5℃に冷却した。ここに、グリシジルメチルエーテル26.4g (0.3mol)を加えて、無水トリメリット酸クロリド21.1g (0.1mol)をアセトン50gに溶解させた溶液を反応溶液の温度が0℃

を越えないように滴下した。滴下終了後、10℃まで溶液の温度を上げて1時間攪拌を続け、その後、20℃で1時間攪拌させた。この後、ジアミノジフェニルエーテル9.01g (0.04mol)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン2.5g (0.01mol)を加えて、20℃で6時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を10lの水に投入してポリヒドロキシアミドアミド酸の沈殿を得た。この沈殿をろ過で集め、その後60℃の真空乾燥機で20時間乾燥させた。この乾燥させたポリヒドロキシアミドアミド酸(ポ

*ル34.2g (0.3mol)を酢酸エチル100gに溶解させ、-15℃に冷却した。ここに酢酸エチル50gに溶解させた無水トリメリット酸クロリド22.1g (0.11mol)を反応液の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、0℃で4時間反応させた。

【0081】この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン1lに投入して酸無水物を得た。これを下記に示す。得られた物質は350℃までに明確な融点が見られなかった。

【0082】

【化8】

※【0084】再結晶して集めた固体をエタノール100mlとテトラヒドロフラン300mlに溶解させて、5%パラジウム-炭素を2g加えて、激しく攪拌させた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約4時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物を得た。これを下記に示す。得られた固体をそのまま反応に使用した。

【0085】

【化9】

リイミドオキサゾール前駆体)の固体10g、オルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとして4NT-300(2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシビンゾフェノン1molに対して1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド3molを反応させて得られたエステル:東洋合成工業(株)製)2g、およびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.5g (2.0mmol)をGBL20gに溶解させ、感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスEを得た。

【0087】合成例8

BAHF18.3g (0.05mol)をエタノール150ml中に溶解させ5℃に冷却した。ここに、カリウム-t-ブトキシド11.2g (0.1mol)を徐々に加えた。さらに、二炭酸-t-ブチル21.8g (0.1mol)を徐々に加えて2時間攪拌を続け、BAHFの水酸基がt-ブトキシカルボニル基で保護されたジアミン化合物を得た。この溶液を水1lに投入し

て、沈殿を得た。この沈殿をろ過で集め、30℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0088】乾燥窒素気流下、BAHF 27.5 g (0.075 mol) と上記で合成したBAHFの水酸基をt-ブトキシカルボニル基で保護したジアミン 13.4 g (0.25 mol) をN, N-ジメチルアセトアミド 150 ml 中に溶解させ、-5℃に冷却した。ここに、グリシジルメチルエーテル 52.8 g (0.6 mol) を加えて、イソフタル酸ジクロリド 20.3 g (0.1 mol) をアセトン 100 g に溶解させた溶液を反応溶液の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、10℃にまで溶液の温度を上げて1時間攪拌を続け、その後、20℃で6時間攪拌させた。攪拌終了後、溶液を10 lの水に投入してポリヒドロキシアミドの沈殿を得た。この沈殿をろ過で集め、その後60℃の真空乾燥機で20時間乾燥させた。この乾燥させたポリヒドロキシアミド（ポリベンゾオキサゾール前駆体）の固体 10 g、光酸発生剤としてNAI-105（みどり化学（株）製）1 g、およびビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン 1.4 g (5.6 mmol) をGBL 20 g に溶解させ、感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスFを得た。

【0089】合成例 9

乾燥窒素気流下、1 lの4つ口フラスコに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 20.0 g (100 mmol) をGBL 350 g に溶解させた。ここに、合成例5で合成した酸無水物 71.4 g (100 mmol) をGBL 40 g とともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。さらにN, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 23.8 g (20 * 30

表 1

シリコーンジアミン添加	シリコーンジアミン無添加
合成例 1 (ワニス A)	合成例 11 (ワニス I)
合成例 2 (ワニス B)	合成例 12 (ワニス J)
合成例 3 (ワニス C)	合成例 13 (ワニス K)
合成例 4 (ワニス D)	合成例 14 (ワニス L)
合成例 7 (ワニス E)	合成例 15 (ワニス M)
合成例 8 (ワニス F)	合成例 16 (ワニス N)
合成例 9 (ワニス G)	合成例 17 (ワニス O)
合成例 10 (ワニス H)	合成例 18 (ワニス P)

【0094】合成例 19（シリコーンジアミンのアセチル化）

300 mlの3ツ口フラスコ中で、酢酸エチル 50 ml にビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（信越化学工業（株）製）9.03 g (36.3 mmol) を溶解させた。酢酸エチル 150 ml に溶解させたN-アセチルイミダゾール（東京化成（株）製）8.80 g (79.9 mmol) をゆっくりと滴下した。滴

* 0 mmol) を加え、50℃で5時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。得られた溶液 100 g に合成例7で用いたo-キノンジアジド化合物 4NT-300を5.5 g、およびビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン 2.7 g (10.8 mmol) を加えて感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスGを得た。

【0090】合成例 10

乾燥窒素気流下、1 lの4つ口フラスコに合成例6で合成したジアミン化合物 24.2 g (40 mmol) をNMP 100 g に溶解させ、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 11.8 g (40 mmol) を加えて80℃で3時間攪拌した。さらにN, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール 8.8 g (60 mmol) を加え、80℃で2時間攪拌し、部分エステル化したポリマー溶液を得た。

【0091】このポリマー溶液 100 g に合成例7で用いたo-キノンジアジド化合物 4NT-300を3.5 g、およびビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン 0.7 g (2.8 mmol) 混合して感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスHを得た。

【0092】合成例 11～18

合成例1～4および合成例7～10において、ポリマー重合後にビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンを添加しないワニスを調整した。各ワニスの対応は表1のようになっている。同じ行の合成例（例えば、合成例1と合成例11）が対応し、ベースポリマーが同じである。

【0093】

【表 1】

下終了後、30℃で2時間攪拌した。得られた反応液を200 mlの水で3回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾取して除き、濾液の溶媒を留去すると白色固体が得られた。

【0095】合成例 20（シリコーンジアミンのトシル化）

200 mlの3ツ口フラスコ中で、ピリジン 50 ml にビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン

(信越化学工業(株)製) 9.50 g (38.2 mmol) を溶解させた。アセトン 50 ml に溶解させた p-トルエンスルホンクロライド(東京化成(株)製) 16.02 g (84.0 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下終了後、30℃で2時間攪拌した。得られた反応液を 500 ml の水にゆっくりと注いで沈殿精製した。沈殿物を濾取し、減圧加熱乾燥させた。

【0096】合成例 21 (シリコーンジアミンのアミド化)

200 ml の 3 ツロフラスコ中で、酢酸エチル 50 ml にビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(信越化学工業(株)製) 8.00 g (32.2 mmol) を溶解させた。無水マレイン酸(和光純薬(株)製) 6.94 g (70.8 mmol) を加え、50℃で2時間攪拌した。得られた反応液を 100 ml の水で3回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾取して除き、濾液の溶媒を留去すると白色固体が得られた。

【0097】合成例 22

合成例 10 のビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンの代わりに、等モル量の合成例 19 で得られた化合物を用いた以外は、合成例 10 と同様にして感光性耐熱性樹脂前駆体のワニス Q を得た。

【0098】合成例 23

合成例 10 のビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンの代わりに、等モル量の合成例 20 で得られた化合物を用いた以外は、合成例 10 と同様にして感光性耐熱性樹脂前駆体のワニス R を得た。

【0099】合成例 24

合成例 10 のビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンの代わりに、等モル量の合成例 21 で得ら

れた化合物を用いた以外は、合成例 10 と同様にして感光性耐熱性樹脂前駆体のワニス S を得た。

【0100】実施例 1~11、比較例 1~8

6 インチのシリコンウエハ上に、ワニス A (実施例 1) とワニス I (比較例 1) をそれぞれプリベーク後の膜厚が 16 μ m となるように、コーターディベロッパー SKW-636 (大日本スクリーン(株)製)を用いて、スピンコートした。ついで、SKW-636 の真空吸着式ホットプレートを用いて、80℃で3分、120℃で3分乾燥を行った。

【0101】つぎに、イナートオープン(西山製作所製)を用いて熱処理を行った。熱処理条件は窒素気流下(酸素濃度が約 20 ppm)で 200℃を 30 分間、350℃を 1 時間とした。JIS-K-5400 の碁盤目テープ法に準じて、シリコンウエハに対する得られた樹脂被膜の接着性を評価した。ワニス A がプレッシャーテッカー試験機(PCT)で 400 時間処理後も剥離が全く見られなかった(評価結果が「10」)なのに対して、ワニス I では PCT 50 時間処理後にすべて剥離(評価結果が「0」)してしまった。したがって、ジアミノシリコーンを添加したことにより接着性が向上した。

【0102】実施例 2~11、比較例 2~8 についてはそれぞれ表 2、表 3 に示した。なお、表中、剥離試験の評価結果は、セロテープで剥離後に残っている膜の割合を示したものである。すべて残っている場合が「10」、すべて剥離した場合が「0」で、この値が大きいほど接着性が高いことを示す。

【0103】

【表 2】

10

20

30

【0104】
【表3】

表2

	ワニス	ポリマー重量に対する シリコーンジエタンの添加率 (%)	キュア条件	PCT処理時間				
				処理なし	50h	200h	400h	
実施例1	A	2	140℃×30分+380℃×60分	10	10	10	10	
実施例2	B	4	140℃×30分+380℃×60分	10	10	10	10	
実施例3	C	3	140℃×30分+380℃×60分	10	10	10	10	
実施例4	D	2	140℃×30分+380℃×60分	10	10	10	10	
実施例5	E	1	200℃×30分+350℃×60分	10	10	10	10	
実施例6	F	3	200℃×30分+350℃×60分	10	10	10	10	
実施例7	G	3	200℃×30分+350℃×60分	10	10	10	10	
実施例8	H	2	200℃×30分+350℃×60分	10	10	10	10	
実施例9	Q	2.7	200℃×30分+350℃×60分	10	10	10	10	
実施例10	R	3.6	200℃×30分+350℃×60分	10	10	10	10	
実施例11	S	4.5	200℃×30分+350℃×60分	10	10	10	10	

表 3

	ワニス	ポリマー重量に対する シリコーンジアミンの添加率 (%)	キュア条件	P C T 処理時間				
				処理なし	5 0 h	2 0 0 h	4 0 0 h	
比較例 1	I	添加なし	140℃×30分+380℃×60分	10	8	3	0	
比較例 2	J	添加なし	140℃×30分+380℃×60分	10	5	0	0	
比較例 3	K	添加なし	140℃×30分+380℃×60分	10	5	0	0	
比較例 4	L	添加なし	140℃×30分+380℃×60分	10	4	0	0	
比較例 5	M	添加なし	200℃×30分+350℃×60分	10	0	0	0	
比較例 6	N	添加なし	200℃×30分+350℃×60分	10	0	0	0	
比較例 7	O	添加なし	200℃×30分+350℃×60分	10	0	0	0	
比較例 8	P	添加なし	200℃×30分+350℃×60分	10	0	0	0	

27

(15)

特開 2 0 0 1 - 4 9 1 1 9

28

【 0 1 0 5 】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性樹脂作製後に 1 ～ 1 0 重量%のシリコーンジアミンを添加することで、接着性の優れた耐熱性樹脂組成物を得ることができる。

10

20

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA10 AA14 AB15 AB16 AC01
AD01 AD03 BC32 BC42 BE00
CA01 CA27 CB25 CB26 CC03
CC06 CC20 FA03 FA14 FA29
4J002 CL071 CM021 CM041 CN061
EA056 EE036 EH036 EH056
EL066 EL106 EP016 EU026
EV206 EX077 FD207 GJ02
GQ01 GQ05
5F058 AA08 AA10 AC03 AF04 AG01
AH01 AH02 AH03